

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Mainz

## Versuche über die Oxydation von Polyacroleinen mit Wasserstoffperoxyd und Peressigsäure

Polymere Acroleine. 8. Mitt.<sup>1)</sup>

Von ROLF C. SCHULZ, IRMELA LÖFLUND<sup>2)</sup> und WERNER KERN

(Eingegangen am 19. Mai 1958)

### ZUSAMMENFASSUNG:

Polyacroleine werden durch verdünntes Wasserstoffperoxyd vollständig abgebaut. Als Abbauprodukte konnten Kohlendioxyd, Ameisensäure und Essigsäure identifiziert werden. Daneben bilden sich noch unbekannte nicht-flüchtige Säuren. Polyacrylsäure erleidet unter den gleichen Bedingungen ebenfalls einen Abbau. Die Zusammensetzung der Abbauprodukte ist eine andere.

Durch Peressigsäure werden Polyacroleine zu polymeren Säuren oxydiert. Diese gleichen bezüglich der Löslichkeit, der Reaktionen mit Schwermetallsalzen und dem IR-Spektrum weitgehend der Polyacrylsäure.

### SUMMARY:

Polyacroleins are completely degraded by the action of dilute hydrogen peroxide. Among the products of degradation carbon dioxide, formic acid and acetic acid are identified. Besides these products some hitherto unknown non-volatile acids are formed. Polyacrylic acids also undergo similar degradation under the above conditions, but the proportion of the products formed is different.

Polyacroleins are oxydized to polymer acids by the action of peracetic acid. The polymer acids so formed, show a remarkable similarity to polyacrylic acid in respect to their solubility, and reactions with heavy metal salts, as well as in their IR-spectra.

In früheren Mitteilungen wurden die Reaktionen bestimmter Polyacroleine mit Hydroxylamin<sup>3)</sup>, mit Alkoholen<sup>4)</sup>, mit Thioalkoholen<sup>5)</sup> usw. beschrieben. Man erhält hierbei polymere Aldehydderivate. Ferner wurde durch diese polymeranalogen Umsetzungen der makromolekulare Aufbau der Polyacroleine bewiesen<sup>4,5)</sup>. Das Ziel der vorliegenden Untersuchungen war nun, die Aldehydgruppen zu Carboxylgruppen zu oxy-

<sup>1)</sup> 7. Mitt. R. C. SCHULZ, *Kunststoffe* **48** (1958) 257.

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation von I. LÖFLUND, Mainz 1958, D 77.

<sup>3)</sup> R. C. SCHULZ, H. FAUTH und W. KERN, *Makromolekulare Chem.* **20** (1956) 161.

<sup>4)</sup> R. C. SCHULZ, H. FAUTH und W. KERN, *Makromolekulare Chem.* **21** (1956) 227.

<sup>5)</sup> R. C. SCHULZ, *Kunststoffe* **47** (1957) 303.

dieren. Die dabei zu erwartenden polymeren Säuren und eventuelle Abbauprodukte sollten durch Vergleich mit Polyacrylsäuren weitere Aussagen über die Struktur der Polyacroleine ermöglichen.

Als Oxydationsmittel wählten wir die wäßrigen Lösungen von Wasserstoffperoxyd und von Peressigsäure, da hierbei nicht mit Störungen bei der Abtrennung von Reduktionsprodukten zu rechnen war. Die verwendeten Polyacroleine waren durch Redox-Polymerisation von Acrolein mit Kaliumpersulfat/Silbernitrat in wäßrigem Medium bei 20 °C hergestellt worden<sup>6)</sup>. Sie enthielten rund 70 Mol% Carbonylgruppen (bestimmt durch Oximierung) und hatten Polymerisationsgrade von etwa 270<sup>7)</sup>. Die zu Vergleichszwecken benötigte Polyacrylsäure wurde durch Polymerisation von monomerer Acrylsäure in wäßriger Lösung mit Wasserstoffperoxyd hergestellt.

### I. Oxydationen mit Wasserstoffperoxyd

3prozentige und höherprozentige wäßrige Lösungen von Wasserstoffperoxyd reagieren mit Suspensionen von Polyacroleinen sehr langsam und bewirken erst im Laufe mehrerer Wochen eine Auflösung. Bei 100 °C entstehen schon nach etwa einer Stunde farblose klare, stark saure Lösungen. Der Reaktionsverlauf wurde durch Titration der gebildeten Säure verfolgt. Wie Abb. 1 zeigt, wird nach rund 3 Stunden, unabhängig

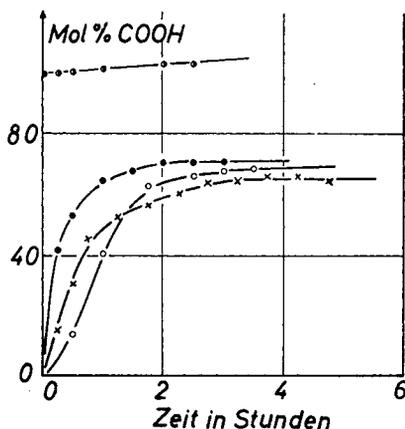


Abb. 1. Bildung von Säuren bei der Oxydation von Polyacrylsäure und Polyacroleinen mit Wasserstoffperoxyd bei 100 °C.

- = Polyacrylsäure mit 3 %igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 7 Mol pro Grundmol
- × = Polyacrolein mit 3 %igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 7 Mol pro Grundmol
- = Polyacrolein mit 10 %igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 20 Mol pro Grundmol
- = Polyacrolein mit 20 %igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 40 Mol pro Grundmol

<sup>6)</sup> R. C. SCHULZ, H. CHERDRON und W. KERN, Makromolekulare Chem. 24 (1957) 141.

<sup>7)</sup> E. MÜLLER, unveröffentlichte Versuche, Mainz 1958.

von der Konzentration des angewandten Wasserstoffperoxyds ein Endwert erreicht, dem rund 60 Mol Carboxylgruppen pro 100 Grundmol Acrolein entsprechen. Bei Polyacrylsäure tritt unter den gleichen Bedingungen nur eine geringe Steigerung des Carboxylgruppengehaltes ein.

Wie aber viskosimetrische Messungen und die Analyse der Oxydationsprodukte zeigten, erfolgt unter diesen Bedingungen sowohl beim Polyacrolein als auch bei der Polyacrylsäure ein weitgehender Abbau.

Da die Oxydation der Polyacroleine zu Anfang der Reaktion im heterogenen Medium abläuft, mußten für die Viskositätsmessungen andere Reaktionsbedingungen gewählt werden. Durch Behandeln mit schwefliger Säure wurde die wasserlösliche Polyacrolein-Schwefligsäure-Additionsverbindung hergestellt und diese mit einem Überschuß an 3prozentigem Wasserstoffperoxyd auf 100 °C erwärmt. Die zum Vergleich verwendete Polyacrylsäure-Lösung enthielt die gleiche Menge an schwefliger Säure. Nach bestimmten Zeiten wurden nach Zusatz von Kochsalz die  $\eta_{sp}/c$ -Werte bei 20 °C bestimmt. Schon nach etwa einer halben Stunde war in beiden Fällen ein fast vollständiger Abbau eingetreten (Abb. 2).

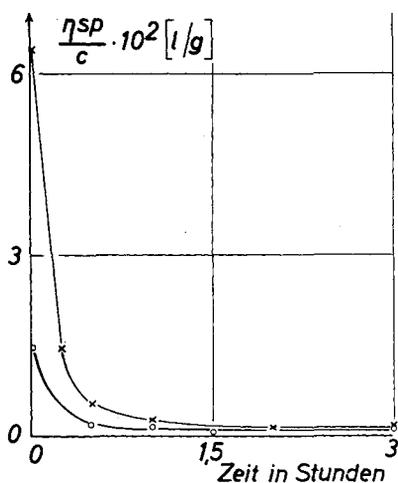


Abb. 2.  $\eta_{sp}/c$  als Funktion der Reaktionszeit bei der Einwirkung von 3 %igem Wasserstoffperoxyd auf Polyacrolein und Polyacrylsäure bei 100 °C.

1,115 · 10<sup>-3</sup> Grundmol Polyacrolein (o) bzw. Polyacrylsäure (x); 1 ccm 7 %ige wäßrige Schwefeldioxyd-Lösung; 8,75 ccm 3 %iges Wasserstoffperoxyd; 0,25 g Kochsalz.

Um einen eventuellen Einfluß des Lichtes auszuschalten, wurden die gleichen Reaktionen auch im Dunkeln ausgeführt. Es trat aber der gleiche schnelle Abfall der  $\eta_{sp}/c$ -Werte ein wie bei den Versuchen im Tageslicht.

Es ergab sich nun die Frage, ob bei der Oxydation der Polyacroleine intermediär Polyacrylsäure entsteht, die aber unter den angewandten Bedingungen weiter abgebaut wird. Die analytische Bestimmung der Abbauprodukte sollte eine Klärung herbeiführen.

Polyacroleine wurden, wie eingangs beschrieben, mit 3prozentigem Wasserstoffperoxyd bei 100°C oxydiert und die entstandenen sauren Lösungen unmittelbar zur Papierchromatographie verwendet. Trotz Anwendung verschiedener Lösungsmittel-Systeme gelang keine befriedigende Auftrennung des Säuregemisches (siehe experimentellen Teil). Es wird vermutet, daß es sich bei 4 Komponenten um Dicarbonsäuren handelt.

Zum Nachweis leichtflüchtiger Säuren wurden die Reaktionsgemische mit Äther extrahiert. In den Ätherextrakten ließen sich sowohl mit den üblichen Methoden als auch mittels Papierchromatographie Ameisensäure und Essigsäure nachweisen. Der papierchromatographische Nachweis erfolgte durch Überführung in die Hydroxamsäuren und Verwendung von mit Eisen-III-chlorid imprägnierten Papier<sup>8)</sup>. Die Auftrennung der intensiv gefärbten Komplexe kann bei dieser Methode laufend verfolgt werden.

Als weiteres Abbauprodukt entsteht sowohl bei Polyacrylsäure als auch bei Polyacroleinen Kohlendioxyd. Die quantitative Bestimmung der sauren Abbauprodukte (siehe experimentellen Teil) ergab die in Tab. 1 angegebenen Werte.

Tab. 1. Die bei Einwirkung von 3%igem Wasserstoffperoxyd auf Polyacrylsäure und Polyacroleine gebildeten Säuren  
Grundmol Acrolein: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 1 : 7; Reaktionszeit: 3,5 Stunden;  
Reaktionstemperatur. 100°C

Substanz	flüchtige Säuren [Mol-%]			nicht-flüchtige Säuren [Mol-%]
	CO <sub>2</sub>	HCOOH	CH <sub>3</sub> COOH	
Polyacrylsäure	29,2		1,4	71,3
	30,0		1,4	71,7
Polyacrolein B 355	15,6	8,1	2,3	48,9
	16,8	8,0	2,6	48,1
	16,2	7,6	2,5	49,2
Polyacrolein B 358	23,6	9,4	4,1	44,9
	23,8	9,2	4,6	45,2

<sup>8)</sup> E. BAYER und K. H. REUTHER, Angew. Chem. 68 (1956) 698.

Polyacrylsäure bildet bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd nur wenig Ameisensäure und Essigsäure und etwa 30 Mol% Kohlendioxyd. Bei den Polyacroleinen hängen die Mengenverhältnisse der Oxydationsprodukte von den Herstellungsbedingungen der Polyacroleine ab; in jedem Fall entsteht aber mehr Ameisensäure und Essigsäure als bei der Oxydation von Polyacrylsäure. Hieraus ist zu schließen, daß der oxydative Abbau bei beiden Polymeren verschieden verläuft; man kann nicht annehmen, daß bei der Oxydation von Polyacroleinen mit Wasserstoffperoxyd intermediär Polyacrylsäure gebildet wird.

## II. Oxydationen mit Peressigsäure

Polyacroleine lösen sich bei höherer Temperatur in überschüssiger verdünnter Peressigsäure unter Bildung farbloser, klarer Lösungen. An Stelle von Peressigsäure kann man auch ein Gemisch aus Wasserstoffperoxyd und Eisessig anwenden.

Um festzustellen, ob bei der Einwirkung von Peressigsäure auf Polyacroleine bzw. Polyacrylsäure ein Abbau eintritt, wurde die Reaktion viskosimetrisch verfolgt. Wie Abb. 3 zeigt, ändern sich bei der Oxydation des Polyacroleins die  $\eta_{sp}/c$ -Werte während mehrerer Stunden nicht merklich. Führt man die Reaktion von Anfang an im homogenen Medium

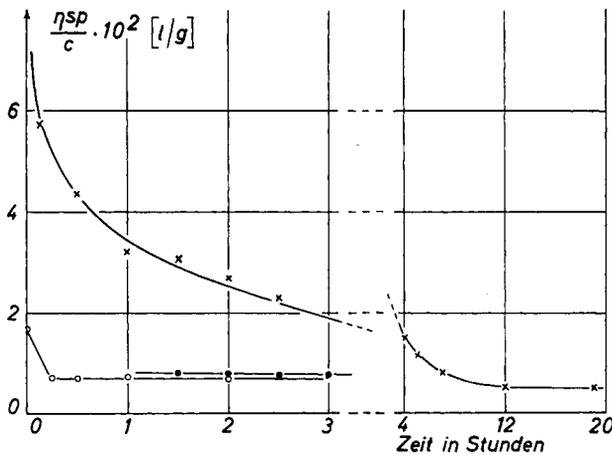


Abb. 3.  $\eta_{sp}/c$  als Funktion der Reaktionszeit bei der Einwirkung von Peressigsäure auf Polyacrolein und Polyacrylsäure bei 80 °C.  
 ● = 100 mg Polyacrolein; 5 ccm 4,4 %ige wäßrige Peressigsäure-Lösung  
 ○ = 100 mg Polyacrolein; 0,5 ccm 7 %ige wäßrige Schwefeldioxyd-Lösung;  
 5 ccm 5,7 %ige wäßrige Peressigsäure-Lösung  
 × = 100 mg Polyacrylsäure; 5 ccm 4,4 %ige wäßrige Peressigsäure-Lösung.  
 Zur Viskositätsmessung wurden die Lösungen auf 10 ccm aufgefüllt und mit 50 mg Kochsalz (bei Polyacrylsäure mit 200 mg) versetzt.

durch, indem man von der wasserlöslichen Schwefligsäure-Additionsverbindung des Polyacroleins ausgeht, ergibt sich der gleiche Endwert. Der Viskositätsabfall zu Beginn der Reaktion kann einem Abbau zugeschrieben werden; er kann aber auch eine Folge der chemischen Umsetzung des Polymeren sein, die zu einer Änderung der Löslichkeitseigenschaften führt.

Die Polyacrylsäure, deren  $\eta_{sp}/c$ -Wert zu Beginn der Reaktion viel höher liegt, wird durch die Peressigsäure bedeutend stärker abgebaut; schließlich wird aber etwa der gleiche Endwert wie beim oxydierten Polyacrolein erreicht.

Um die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Oxydationsproduktes kennen zu lernen, wurde in getrennten Versuchen festes Polyacrolein mit Peressigsäure behandelt und aus der entstandenen Lösung die polymere Säure isoliert (siehe experimentellen Teil). Sie ist löslich z. B. in Wasser, Methanol, Pyridin und Dimethylformamid und stimmt hierin überein mit Polyacrylsäure. Durch Titration<sup>9)</sup> findet man einen Carboxylgruppengehalt von 70 Mol %. Dieser Umsetzungsgrad stimmt mit dem überein, der bei anderen Reaktionen der Polyacroleine maximal erreicht wird. Aldehydgruppen sind nicht mehr nachweisbar. Das Viskositätsverhalten entspricht dem eines Polyelektrolyten (Abb. 4). Bei abnehmender Konzentration der wäßrigen Lösungen steigen die  $\eta_{sp}/c$ -

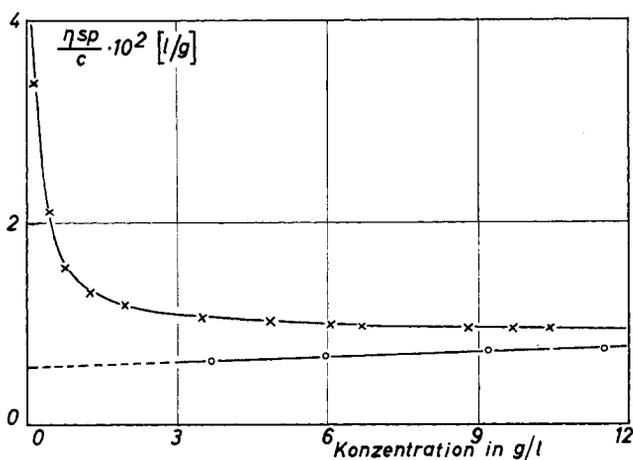


Abb. 4.  $\eta_{sp}/c$  als Funktion der Konzentration des oxydierten Polyacroleins.  
 X = in wäßriger Lösung  
 O = in 0,5 %iger Kochsalz-Lösung

<sup>9)</sup> H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Springer, Berlin 1932, S. 371.

Werte an. In Gegenwart von Kochsalz ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der  $\eta_{sp}/c$ -Werte von der Konzentration. Vergleicht man die so erhaltenen Viskositätszahlen mit denen der Polyacrylsäure, so kann man für das Oxydationsprodukt des Polyacroleins einen Durchschnittspolymerisationsgrad von annähernd  $\bar{P} = 50$  annehmen<sup>10</sup>).

Die Lösungen des oxydierten Polyacroleins bilden mit Polyäthylenimin, mit Barium-, Kupfer-, Silber- und Blei-Salzen ebenso wie die Polyacrylsäure Niederschläge. Die nach der Kaliumbromid-Methode aufgenommenen IR-Spektren stimmen vollständig mit denen der Polyacrylsäure überein<sup>11</sup>).

Aus den geschilderten Versuchen ist zu schließen, daß Polyacroleine mittels Peressigsäure in eine polymere Säure übergeführt werden, die der Polyacrylsäure weitgehend ähnlich ist. Unterschiede bestehen lediglich in dem geringeren Carboxylgruppengehalt und der leichteren Aussalzbarekeit durch Zusatz von Kochsalz. Die Ursache für den Kettenabbau konnte nicht geklärt werden. Es dürfte aber sicher sein, daß die Polyacrolein-Moleküle aus langen Sequenzen von Acrolein-Grundbausteinen aufgebaut sind, die maskierte, aber oxydierbare Aldehydgruppen enthalten. Dieser Befund bestätigt die früher diskutierte Strukturformel<sup>5,12</sup>).

### III. Experimenteller Teil

#### *Versuche zur papierchromatographischen Trennung der niedermolekularen Oxydationsprodukte*

0,25 g Polyacrolein wurde mit 35 ccm 3%igem Wasserstoffperoxyd (Molverhältnis Grundmol Acrolein zu Wasserstoffperoxyd = 1 : 7) versetzt und 3,5 Stdn. im siedenden Wasserbad erwärmt. Mit der klaren, sauren Lösung wurden papierchromatographische Trennungen mit verschiedenen Lösungsmittelsystemen versucht. Methanol/Ammoniak/Wasser<sup>13</sup>) und Tetrahydrofuran/Wasser<sup>14</sup>) ergab nur mehr oder weniger ausgedehnte Schwänze. Auch Äther/Eisessig/Wasser<sup>15</sup>), Äther/Ameisensäure/Wasser<sup>15</sup>), Aceton/Äther/Eisessig/Wasser<sup>15</sup>), sowie das zur Trennung höherer n-Fettsäuren empfohlene Gemisch Essigsäure/Petroleum<sup>16</sup>) lieferte keine befriedigenden Ergebnisse. Nur mit Xylol/Phenol/Ameisensäure<sup>14</sup>) trat im Durchlaufchromatogramm nach 70 Stdn. Laufzeit eine wenn auch nicht vollständige Trennung in 4 Säuren ein. Die eindeutige Identifizierung gelang nicht.

<sup>10</sup>) W. KERN, Z. physik. Chem. A **181** (1938) 283.

<sup>11</sup>) H. BAYZER und J. SCHURZ, Z. physik. Chem. N.F. **13** (1957) 30.

<sup>12</sup>) R. C. SCHULZ und W. KERN, Makromolekulare Chem. **18/19** (1956) 4.

<sup>13</sup>) A. G. LONG, J. R. QUAYLE und R. J. STEDMAN, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2197.

<sup>14</sup>) H. KALBE, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **297** (1954) 19

<sup>15</sup>) F. W. DENISON jr. und E. F. PHARES, Analytic. Chem. **24** (1952) 1628.

### *Quantitative Bestimmung der beim Abbau von Polyacroleinen gebildeten niedermolekularen Säuren*

Eine wie oben erhaltene Reaktionslösung wurde mit Katalase versetzt und mit n/10 Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. In der Nähe des Neutralpunktes tritt infolge Zersetzung des Wasserstoffperoxyds eine starke Sauerstoffentwicklung ein. In der titrierten Lösung wurden Ameisensäure und Essigsäure wie folgt bestimmt: nach Ansäuern der Lösung mit Phosphorsäure wurde mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit n/10 Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert. Anschließend wurde Ameisensäure neben Essigsäure gravimetrisch mit Quecksilber-II-chlorid bestimmt<sup>17)</sup>. (1 g  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  entspricht 0,0975 g Ameisensäure.) Der Gehalt der Essigsäure ergibt sich durch Differenzbildung.

Die *Kohlendioxyd-Bestimmungen* erfolgten in besonderen Ansätzen. Dazu wurde während der Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf das Polyacrolein ein langsamer Stickstoffstrom durch das Reaktionsgefäß geleitet. Das entweichende Gas wurde nach Passieren einer Kühlfalle in 2 Waschflaschen mit n/10 Barytwasser eingeleitet. Nach 3,5 Stdn. Reaktionszeit wurde der Bariumcarbonat-Niederschlag abfiltriert und das Filtrat mit n/10 Salzsäure titriert.

### *Gewinnung der polymeren Säure*

1 g Polyacrolein wurde mit einer Lösung von 5 ccm 45%iger Peressigsäure in 45 ccm Wasser (Molverhältnis Grundmol Acrolein zu Peressigsäure = 1 : 1,5) 1,5 Stdn. auf 80°C erwärmt. Die entstandene Lösung wurde gegen Wasser dialysiert, um das überschüssige Oxydationsmittel und eventuelle niedermolekulare Abbauprodukte zu entfernen. Nach Einengen und Gefriertrocknung der gereinigten Lösung erhält man in 70%iger Ausbeute eine farblose, feinflockige Substanz.

Die Untersuchungen wurden durch Mittel der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT gefördert; die eine von uns (I. L.) dankt für eine Beihilfe. Unser Dank gilt auch der Firma DEGUSSA, Frankfurt/Main, für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>16)</sup> H. WAGNER, L. ABISCH und K. BERNHARD, *Helv. chim. Acta* **38** (1955) 1536.

<sup>17)</sup> E. BAUER, *Organische Analyse*, Geest & Portig, Leipzig 1950, S. 273.